

2006년 3월 3일 4:58PM
Searching PAJ

Y. H. KIM PATENT & LAW OFFICE

No. 5079 P. 4/9

페이지 1 / 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

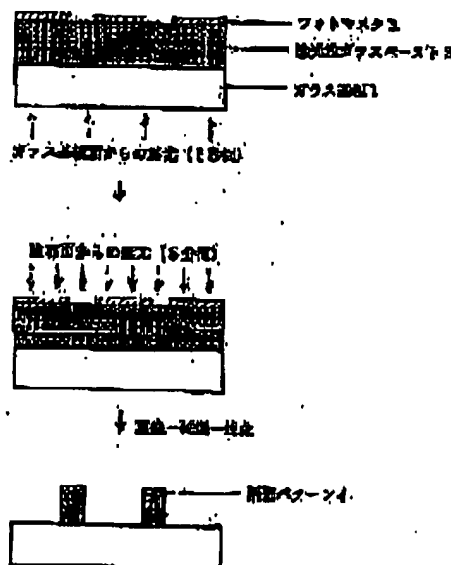
(11)Publication number : **09-306341**(43)Date of publication of application : **28.11.1997**(51)Int.Cl. **H01J 9/02**(21)Application number : **08-112608** (71)Applicant : **TORAY IND INC**(22)Date of filing : **07.05.1996** (72)Inventor : **IGUCHI YUICHIRO
MASAKI YOSHIKI
SHIMOKAWA YOICHI**

(54) MANUFACTURE OF PLASMA DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simple partition wall forming method by which a highly accurate pattern having the high aspect ratio can be attained.

SOLUTION: After photosensitive glass paste 2 using a photoreactive organic component and glass powder as an essential is applied on a glass substrate 1, exposure is performed from both surfaces of a glass surface by using a photomask 3, and a light irradiated part or a light unirradiated part is eluted by development, and after a pattern 4 is formed, an organic substance is removed by baking, and a partition wall layer is formed. Or after a light shielding pattern is formed on the glass substrate 1, the photosensitive glass paste 2 using a photoreactive organic component and glass powder as an essential component is applied, and exposure is performed from both surfaces of a glass surface, and a light irradiated part or a light unirradiated part is eluted by development, and after a pattern 4 is formed, an organic substance is removed by baking, and a partition wall layer is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's

2006년 3월 3일 4:59PM
Searching PAJ

Y. H. KIM PATENT & LAW OFFICE

No. 5079 P. 5/9

페이지 2 / 2

decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306341

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int. Cl.⁵

H01J 9/02

識別記号

庁内整理番号

F I

H01J 9/02

技術表示箇所

F

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-112808

(22) 出願日 平成8年(1996)5月7日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 井口 雄一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 正木 孝樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 下川 祥市

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

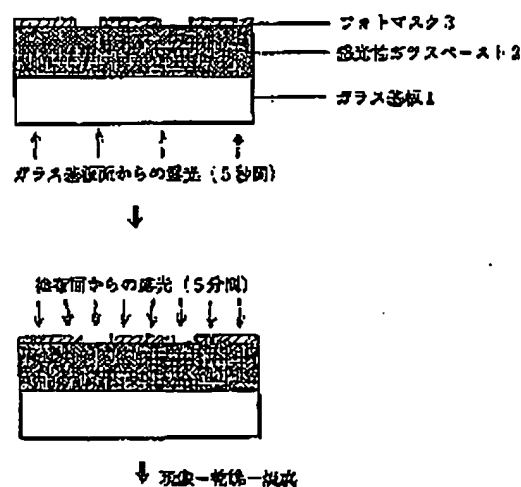
(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高アスペクト比かつ高精度のパターンを可能にする簡便な隔壁の形成方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基板1上に光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスペースト2を塗布後、フォトマスク3を用いて、ガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分又は光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターン4を形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成する。又ガラス基板上に遮光性のパターンを形成した後、光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスペーストを塗布し、ガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分又は光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成する。

図1



(2)

特開平9-306341

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基板上に光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスペーストを塗布後、フォトリソを用いて、感光性ガラスペーストを塗布した塗布面、および該塗布面の裏面であるガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分もしくは光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項2】ガラス基板上に遮光性のパターンを形成した後、光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスペーストを塗布し、感光性ガラスペーストを塗布した塗布面、および該塗布面の裏面であるガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分もしくは光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項3】ガラス面からの露光量を塗布面からの露光量の1/10以下とすることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマディスプレイの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイをはじめとするディスプレイにおいて、高アスペクト比の隔壁を精度良く形成する製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ディスプレイにおいて、小型・高精細化が進んでおり、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、プラズマディスプレイパネルの隔壁形成には、高精度であることと共に、高アスペクト比のパターン加工が可能な材料が望まれている。

【0003】従来、無機材料のパターン加工を行う場合、無機粉末と有機バインダーからなるペーストによるスクリーン印刷が多く用いられている。しかしながらスクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないという欠点があった。

【0004】この問題を改良する方法として、特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報では、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術によって形成する方法が提案されている。しかしながら、感光性ペーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細の隔壁が得られず、例えば80μmを超えるような厚みのものをパターン加工する場合、毎回の加工で1スクリーン

2

は、感光性ペーストを転写紙上にコーティングした後、転写フィルムをガラス基板上に転写して隔壁を形成する方法が、特開平3-57138号公報では、フォトリソ層の後に誘電体ペーストを充填して隔壁を形成する方法がそれぞれ提案されている。また特開平4-109536号公報では、感光性有機フィルムを用いて隔壁を形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、転写フィルムやフォトリソあるいは有機フィルムを必要とするために工程が増えるという問題点があった。また、高精細度や高アスペクト比を有する隔壁を得るには至っていない。

【0006】さらに、感光性ガラスペーストを用いた隔壁の形成も提案されているものの、厚膜パターン形成できないため、必要な厚みのパターンを得るために、3～6回の塗布及び露光工程が必要であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記欠点のない感光性ペーストについて鋭意検討した結果、次の発明に到達した。特に、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を可能にする簡便な方法を見出した。本発明の目的は、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工をされた隔壁層を有するプラズマディスプレイを製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、感光性ガラスペーストに関して、高アスペクト比のパターンを精度良く形成するためには、感光性ガラスペーストを用いたフォトリソグラフィによるパターン加工が有効であると考えて検討を行い、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明は、ガラス基板上に光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスペーストを塗布後、フォトリソを用いて、感光性ガラスペーストを塗布した塗布面、および該塗布面の裏面であるガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分もしくは光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法であり、さらに本発明は、ガラス基板上に遮光性のパターンを形成した後、光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスペーストを塗布し、感光性ガラスペーストを塗布した塗布面、および該塗布面の裏面であるガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分もしくは光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法である。

【0010】

(3)

特開平9-306341

3

マスクを介して1度もしくは2度の露光を行う。・現像を行い、不要な部分を除去する。・焼成を行い、有機物を除去する、ことによりガラス隔壁を形成する方法の改良にかかるものであり、両面からの露光を行うことによって、スクリーン印刷やサンドブラストで形成が困難な高傾度な隔壁を形成できるとともに、さらに、作成条件が不適当な場合であっても、露光した光が塗布膜の深部まで通り、光反応が十分となり、パターンの欠落がない高アスペクトの隔壁を形成可能としたプラズマディスプレイを提供できるものである。

【0011】本発明に用いるガラス基板とは、公知のガラス板であれば特に限定はなく、通常の窓ガラス等に用いられるソーダライムガラス、ホウ珪酸系の低アルカリや無アルカリのガラス、ソーダガラスの歪み点を向上した高歪み点ガラス（商品名“PD-200”、旭硝子社製）を用いることができる。

【0012】本発明で用いる感光性ガラスペーストを堆積するガラス粉末は、そのガラス転移温度（ T_g ）として、 $350 \sim 550^\circ\text{C}$ のものをを用いた場合、ガラス基板上に容易にパターン加工を行うことができるので好ましい。

【0013】好ましくは、酸化ビスマス、酸化鉛の内少なくとも1種類を10～80重量%以上含むガラス粉末を、感光性ガラスペースト中の無機成分の総量に対して50重量%以上用いることによって、ガラス基板上にパターン加工できる温度特性を有する感光性ガラスペーストを得ることができる。特に、酸化ビスマスを10～80重量%含有するガラスを用いることは、ペーストのポットライフが長いなどの利点がある。酸化ビスマスを含むガラス組成として、酸化物換算表記で

Bi_2O_3 10～80重量%

SiO_2 3～60重量%

B_2O_3 5～40重量%

の組成を含むものを50重量%以上含有することが好ましい。

【0014】また、ガラス粉末中に、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 などを含有することができるが、その量は20重量%以下であることが好ましい。また、 Na_2O 、 K_2O 、 Y_2O_3 などの酸化物全量は5重量%以下の含有率であることが好ましい。ガラス粉末中の組成としては、 SiO_2 は3～60重量%の範囲で配合することが好ましく、3重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、またガラス基板と熱膨張係数のミスマッチが起こり、所望の値から外れる。また60重量%以下にすることによって、熱軟化点が低くなり、ガラス基板への焼き付けが可能になるなどの利点がある。 B_2O_3 は5～40重量%

4

ガラスの安定性が低下する。 Bi_2O_3 は10～80重量%の範囲で配合することが好ましい。10重量%未満では感光性ガラスペーストをガラス基板上に焼付けする時に、焼付け温度を制御するのに効果が小さい。80重量%を超えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなり、絶縁抵抗が低くなるので好ましくない。

【0015】上記において使用されるガラス粉末の粒子径は、作製しようとするパターンの形状を考慮して選ばれるが、50重量%粒子径が0.1～10 μm が好ましい。また、発明者らは、ガラス粉末として、形状が球状であるガラス粉末を用いることによって、高アスペクト比のパターンニングが可能であることを見いだした。この場合に用いるガラス粉末としては、50重量%（平均）粒子径が1.0～7 μm 、10重量%粒子径が0.4～2 μm 、90重量%粒子径が4～10 μm 、比表面積0.2～3.0 m^2/g 、球形率80個数%以上のサイズを有していることが好ましい。より好ましくは平均粒子径1.5～4 μm 、比表面積0.5～1.5 m^2/g 、球形率90個数%以上である。球形率は、顕微鏡などによるガラス粉末の観察において、球形状（楕球形状も含む）を有している粉末の数の比率である。

【0016】本発明で使用する光反応性有機成分としては、感光性モノマー、感光性オリゴマーおよび感光性ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれるものが好ましく使用できる。

【0017】光反応性有機成分としては、光不溶化型（ネガ型）のものと光可溶化型（ポジ型）のものがあり、光不溶化型のものとして、（1）分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの、（2）芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの、（3）ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの等がある。また、光可溶型のものとしては、

（4）ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの、（5）キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン1,2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0018】本発明において用いる光反応性有機成分は、上記のすべてのものをを用いることができる。

【0019】光反応性有機成分としての感光性モノマーとしては、例えば炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物が挙げられ、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート

(4)

特開平9-306341

5

6

クリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパンテトラアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレートおよび上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたものの、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ビロリドンなどが挙げられる。

【0020】本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。これら以外に、不飽和カルボン酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0021】一方、光反応性有機成分としての感光性オリゴマーや感光性ポリマーとしては、具体的には、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、1-ナフチル（メタ）アクリレート、2-ナフチル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA-プロピレン

子のうち、1〜5個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、 α -メチルスチレン、塩素化 α -メチルスチレン、臭素化 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンのうち少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。

【0022】重合する際に、これらのモノマーの含有率が10重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上になるように、他の反応性のモノマーを共重合することができる。共重合するモノマーとしては、前述の炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物を用いることができる。

【0023】また、不飽和カルボン酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0024】こうして得られた側鎖にカルボキシ基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50〜180、さらには70〜140の範囲が好ましい。酸価が50未満であると、現像許容幅が狭くなる。また、酸価が180を越えると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を低くすると露光部まで割れが発生し、高精細なパターンが得られにくい。

【0025】以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を付与することができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシ基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0026】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、クロトン酸グリシジリエーテル、イソクロトン酸グリシジリエーテルなどがあげられる。イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシア

(5)

特開平9-306341

7

は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05～1モル当量付加させることが好ましい。

【0027】本発明に用いる感光性ガラスペーストは、光反応性有機成分の含有率が感光性ガラスペースト中の有機成分の総量に対して10重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。さらには、30重量%以上であることが好ましい。感光性ガラスペースト中の有機成分としては、光反応性有機成分以外に、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機沈殿防止剤などの添加剤成分を含むことができる。

【0028】本発明において用いられる感光性ガラスペースト中には、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機或いは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0029】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。このバインダー成分の高屈折率化を行うことも、光反応性有機成分の高屈折率化には効果的である。バインダー成分の高屈折率化方法は、前述の感光性ポリマーや感光性オリゴマーにおいて、光反応性基であるエチレン性不飽和基を側鎖または分子末端に付加していないものを用いることができる。つまり、感光性ポリマーや感光性オリゴマーの反応性基を付与する工程を省略したものをバインダーとして用いることができる。

【0030】光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジル-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、*o*-*t*-ブチルアントラキノン、*o*-アミルアント

8

(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホンクロライド、キノリンスルホンクロライド、*N*-フェニルチオアクリドン、4,4'-アゾビスイソプロピロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン及びエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、光反応性有機成分に対し、0.05～10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1～5重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0031】紫外線吸収剤を添加することも有効である。紫外線吸収効果の高い吸収剤を添加することによって高アスペクト比、高解像度、高解像度が得られる。紫外線吸収剤としては有機系染料からなるものが用いられ、中でも350～450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアンアクリレート系、トリアジン系、*p*-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸収剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しないで吸収剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料が好ましい。有機染料の添加量は感光性ガラスペースト全体の0.05～5重量部が好ましい。0.05重量%未満では紫外線吸収剤の添加効果が減少し、5重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.15～1重量%である。有機染料からなる紫外線吸収剤の添加方法の一例を上げると、有機染料を予め有機溶媒に溶解した溶液を調製し、次に該有機溶媒中にガラス板を浸漬し、乾燥せしめ、その後、ガラス板を乾燥させる。

(6)

特開平9-306341

9

10

【0032】増感剤は、高感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ガラスペーストに添加する場合、その添加量は光反応性有機成分に対して通常0.05〜5重量%、より好ましくは0.1〜2重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0033】重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その添加量は感光性ガラスペースト中に通常、0.001〜1重量%である。

【0034】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。

【0035】酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-

ール)、4, 4'-チビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3, 3'-ビス-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、感光性ガラスペースト中に0.001〜1重量%である。

【0036】本発明の感光性ガラスペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、ジプロモベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0037】本発明においては、ガラス粉末などの無機微粒子に含まれるPb, Fe, Cd, Mn, Co, Mgなどの金属および酸化物がペースト中に含有される反応性成分と反応してペーストが短時間でゲル化し、塗布できなくなる場合がある。このような反応を防止するために安定化剤を添加してゲル化を防止することが好ましい。用いる安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく用いられる。トリアゾール化合物の中でも特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。本発明において使用されるベンゾトリアゾールによるガラス粉末の表面処理の一例を上げると、無機微粒子に対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら微粒子が十分に浸す事ができるように溶液中に1〜24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20〜30℃C下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った粉末を作製する。使用される安定化剤の量は無機微粒子全体の0.05〜5重量%が好ましい。

【0038】かくして、本発明の感光性ガラスペーストは、通常、感光性ポリマーや感光性モノマー、などの光反応性有機成分およびガラス粉末などのガラスフリット、並びにその他の光重合開始剤、無機微粒子、紫外線吸収剤、および溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散して作製することができる。感光性ガラスペーストの粘度は無機微粒子、増感剤、有機溶媒、可塑剤および酸化防止剤

(7)

特開平9-306341

11

にスピンコート法で行う場合は、2000～5000 cpsが好ましい。スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10～20 μmを得るには、5万～20万cpsが好ましい。

【0039】次に、感光性ガラスペーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0040】ガラス基板上に、感光性ガラスペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター等公知の方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を適宜することによって調整できる。

【0041】ここで感光性ガラスペーストをガラス基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなど或いは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機シリコンウムなどである。シランカップリング剤或いは有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したものを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後80～140℃で10～60分間乾燥することによって表面処理ができる感光性ペーストを塗布した後、その表面に感光遮蔽膜を設けることによって、パターン形状を向上することができる。感光遮蔽膜の一例としては、ポリビニルアルコール（PVA）の膜が挙げられる。PVA膜の形成方法は濃度が0.5～5重量%の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後70～90℃で10～60分間乾燥することによって水分を蒸発させて行うことができる。また水溶液中にアルコールを少量添加すると乾燥膜との密着性が良くなり蒸発が容易になるので好ましい。さらに好ましいPVAの溶液濃度は、1～3重量%である。この範囲にあると感度が1層向上する。PVA塗布によって感度が向上するのは次の理由が推定される。すなわち反応性成分が基板上に均一に分布し、反応性の増大と硬化の成

12

セルロース系のメチルセルロースなども使用できる。

【0042】露光の方法として、感光性ペーストの塗布を行った後、フォトマスクを介して、塗布面から露光を行うのが一般的な方法であるが、本発明では、簡便に高精度・高アスペクト比の隔壁を形成するための方法として、両面からの露光による有効な方法、例えば次の(i)～(iii)の方法が挙げられる。

【0043】(i)感光性ガラスペーストを片面に塗布したガラス基板に対して、塗布面にフォトマスクをあてて、両面からの露光を行う方法、(ii)感光性ガラスペーストを片面に塗布したガラス基板に対して、塗布面とガラス面の両方にフォトマスクをあてて、両面から露光を行う方法、(iii)ガラス基板上に透光性のパターンを形成した後、その上に感光性ガラスペーストを塗布し、塗布面にフォトマスクをあてて、塗布面とガラス面の両面から露光する方法。

【0044】両面からの露光に関しては、両面露光機を用いて同時に行っても良いが、片面露光機を用いて逐次行っても本発明に包含され、同様の効果が得られる。

【0045】特に上記(i)や(ii)の方法では、逐次行うことによる精度低下がないという特徴がある。(i)の方法において高アスペクト比のパターンが形成できるのは、ガラス面からの露光によって、ペースト中の光反応性有機成分が反応し、ガラス面との接着性が向上するためと考えられる。しかし、この場合、ガラス面からの露光量が多いと、現像性が低下するため、ガラス面からの露光量は塗布面からの露光量に対して、1/10以下にすることが好ましい。(ii)の方法であれば、塗布面及びガラス面の両方に用いるフォトマスクのパターンが同じパターンであれば、ガラス面からの露光量を低くする必要がない。また、(iii)の方法において、形成する透光性のパターンは、ガラス基板上に、光反応性有機物中に露光波長の光を吸収する吸光剤を添加した感光性透光剤ペーストを塗布後、露光-現像によるフォトリソグラフィによって形成できる。

【0046】ガラス基板上に、光反応性を有しない有機物中に吸光剤を添加した透光剤ペーストを塗布後、レジスト塗布-露光-現像-エッチング-レジスト剥離といった一般的なレジストパターンニング法でも形成できる。

【0047】用いる吸光剤としては、公知のものであれば特に限定はないが、特に紫外線吸収性のあるものが好ましい。一般的に用いられる紫外線吸収剤である、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ヒンダードアミン化合物が用いられる。また、有機染料からなる紫外線吸光剤を添加することも有効である。中でも350～450 nmの波長範囲でUV吸収を有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、アゾベンゼン、アミ

(9)

特開平9-306341

13

系、p-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。

【0048】感光剤の添加量は0.05～20重量部が好ましい。0.05重量%以下では紫外線感光剤の添加効果が減少し、20重量%を超えるとパターン加工性が低下する。

【0049】用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。

【0050】この際使用される活性光源は、たとえば、近紫外線、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、5～100mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて1～30分間露光を行なう。

【0051】露光後、現像液を使用して現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法で行なう。現像液は、感光性ガラスペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない程度で水を添加してもよい。感光性ガラスペースト中にカルボキシル基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとしては、公知のアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また露光部を腐食させるおそれがあり良くない。

【0052】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や温度はペーストや基板の種類によって異なるが、這窯は空気中もしくは窒素雰囲気中で焼成する。焼成温度は400～1000℃で行う。ガラス基板上にパターン加工する場合や無機微粒子として銀を用いた場合は、520～610℃の温度で10～60分間保持して焼成を行う。

【0053】また、以上の工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50～300℃加熱工程を導入しても良い。

【0054】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。但し、本発明はこれに限定されない。な

14

O3:3.5%, B2O3:13.3%, BaO:8.4%, B12O3:37.4%, ZnO:16%, Na2O:4.0%の組成からなるガラス粉末原料を用いて、プラズマ気流中での球状化処理を行った。得られた粉末は、平均粒子径3.4μm、比表面積4.1m²/g、球形率95個数%であった。球形率の測定は、粉末を光学顕微鏡で300倍に拡大し、計数可能な粒子の内、球形のものの比率で測定した。このガラス微粒子100gを、有機染料である「ユビナール」D-50をイソプロパノールに溶解させた溶液（染料0.1g/溶媒20g）に添加して、ホモジナイザで均一に攪拌した。次にこのガラス粉末を添加・分散した溶液を、ロータリーエバポレーターで150℃に加熱して、溶媒を留去しガラス粉末Aを得た。

【0056】（光反応性有機成分を含有する有機成分Bの製造）下記の溶媒50gに下記のバインダーポリマー50gを溶解した後、下記の感光性モノマー50g、下記の光重合開始剤10g、下記の増感剤10gおよび下記の光重合促進剤5gを添加して攪拌し、有機成分Bを得た。

溶媒：γ-ブチロラクトン

バインダーポリマー：メタクリル酸メチル30%、メタクリル酸40%、スチレン30%からなる共重合体のカルボキシル基に対して、0.4当量のグリシジルメタクリレートが付加させたポリマー

光重合開始剤：2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン

感光性モノマー：トリメチロールプロパントリアクリレート

増感剤：2,4-ジエチルチオキサントロン

光重合促進剤：p-ジメチルアミノ安息香酸エチル

【0057】（感光性ガラスペーストCの製造）粉末無機微粒子A及び有機成分Bを80℃に加熱しながら溶解し、その後、無機微粒子Cを添加し、3本ローラーで複線繰で複線することによって、感光性ガラスペーストCを作成した。

【0058】（隔壁の形成）感光性ガラスペーストCを30cm角のソーダガラス基板1上に、ドクターブレードを用いた方法で各々60、80、100、120、150μmの厚みになるように塗布を行った後、80℃で20分乾燥した。次に、マスクを用いて露光を行った。マスクは、ピッチ220μm、線幅50μm、ストライプ状のパターン形成が可能になるように設計したクロムマスクである。露光は、片面50mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を有する両面露光機（片面露光も可）で紫外線露光を行った。露光方法は図1に示すように、感光性ガラスペーストCを塗布したガラス基板面から

15

漬して、現像を行った。さらに、得られたガラス基板を100℃で30分乾燥した後、580℃1時間で焼成を行った。

【0060】評価は、隔壁のパターン形状（縦幅50μm×高さ120μm、ピッチ220μmがターゲット）を電子顕微鏡観察によって観察した。得られた60、80、100、120、150μmの厚みに塗布した隔壁パターンの全てにおいて隔壁パターン4の欠落はみられなかった。

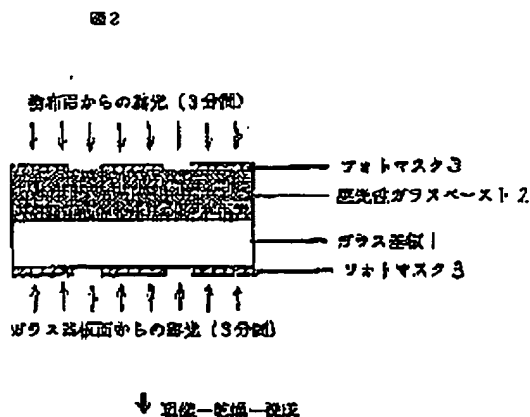
【0061】実施例2

露光方法を図2に示すように、ガラス基板1に、感光性ガラスペースト2を塗布した後、ガラス基板面と塗布面の両面に同じパターンのフォトマスク7とフォトマスク3を密着させ、両面露光機を用いて、両面から3分間露光を行う方法に、変更した以外は実施例1と全く同様にして隔壁を形成し、評価した。得られた60、80、100、120、150μmの厚みに塗布した隔壁パターンの全てにおいて隔壁パターン4の欠落はみられなかった。

【0062】実施例3

露光方法を図3に示すように、ガラス基板1に、感光性遮光剤ペーストを15μm厚みに塗布した後、フォトマスク3（必要とする隔壁パターンと逆のパターンを形成するためのマスク）を用いた露光（1分間）を行い、現像、乾燥により遮光剤パターンを形成した。その後、遮光剤パターン5を形成したガラス基板1上に、感光性ガラスペースト2を塗布した後、塗布面のみフォトマスク3を密着させ、両面露光機を用いて、両面から3分間露光を行う方法に、変更した以外は実施例1と全く同様にして隔壁を形成し、評価した。得られた60、80、*30

【図2】



16

(9)

特開平9-306341

*100、120、150μmの厚みに塗布した隔壁パターンの全てにおいて隔壁パターン4の欠落はみられなかった。

【0063】比較例1

露光方法を、ガラス基板に、感光性ガラスペーストを塗布した後、塗布面にフォトマスクを密着させ、塗布面から5分間露光を行う方法に、変更した以外は実施例1と全く同様にして隔壁を形成し、評価した。得られた60μmの厚みに塗布した隔壁パターンは欠落なく形成できた。80、100μmの厚みに各々塗布した隔壁パターンは複数カ所の欠落が見られた。120、150μmの厚みに各々塗布した隔壁パターンは大部分が欠落した。

【0064】

【発明の効果】本発明の方法によれば、プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイなどの等の絶縁隔壁を必要とするディスプレイの製造において、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工が可能になる。特に、簡便に高精度のプラズマディスプレイパネルの隔壁を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で実施した露光方法のフロー図。

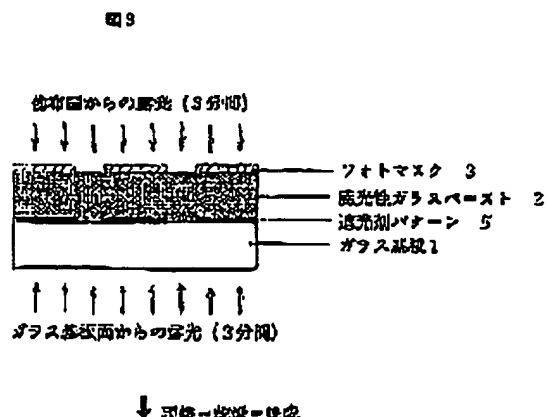
【図2】実施例2で実施した露光方法のフロー図。

【図3】実施例3で実施した露光方法のフロー図。

【符号の説明】

- 1：ガラス基板
- 2：感光性ガラスペースト
- 3：フォトマスク
- 4：隔壁パターン

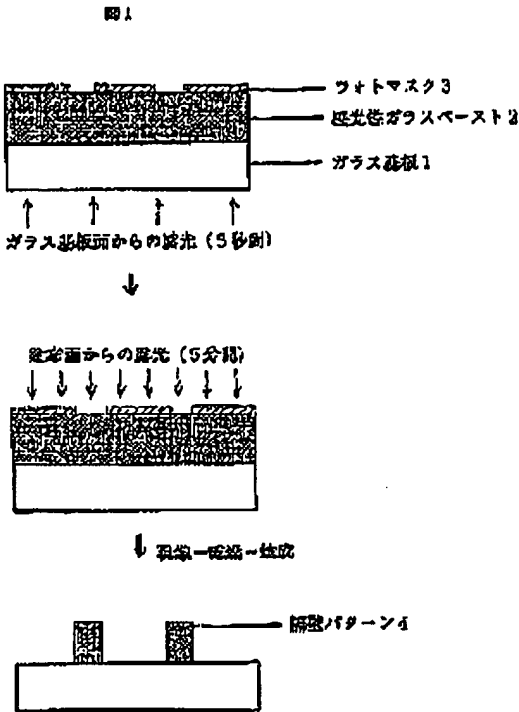
【図3】



(10)

特開平9-306341

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.